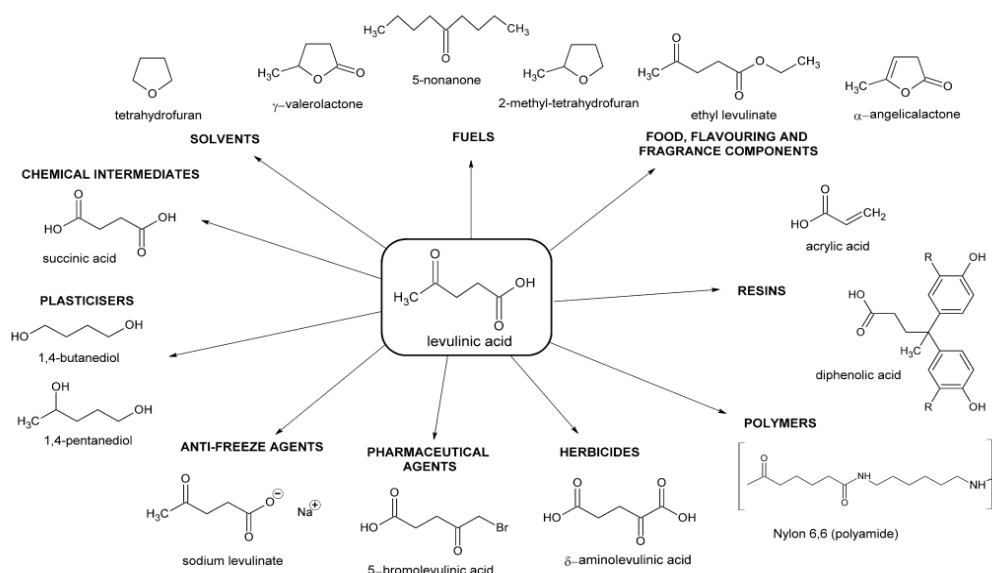


# BAB I PENDAHULUAN

## I.1. Latar Belakang

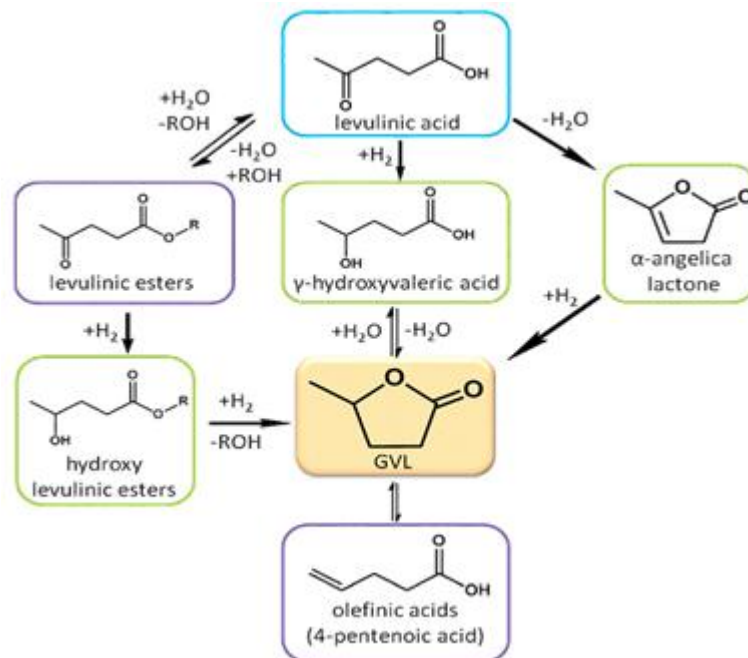
Menipisnya cadangan minyak bumi, masalah lingkungan yang terus memburuk (*global warming*), dan ketidakstabilan energi menyebabkan manusia harus mencari bahan bakar alternatif dari sumber terbarukan. Banyak penelitian telah dilakukan berfokus pada penggunaan biomassa sebagai sumber bahan bakar terbarukan yang menawarkan beberapa keunggulan dibandingkan minyak bumi. Biomassa lignoselulosa merupakan sumber terbarukan yang memiliki potensi untuk dikonversikan menjadi bahan kimia dan berbagai jenis bahan bakar dan ketersediannya yang sangat melimpah di seluruh dunia.

*Levulinic acid* (LA) merupakan platform kimia utama dengan rantai pendek *fatty acid* yang terdiri dari kelompok keton karbonil dan asam karboksilat, dan kehadiran dari dua kelompok tersebut membuat senyawa ini memiliki sistem reaktifitas yang unik (Chun dkk, 2006; Weingarten dkk, 2013). Sebagai salah satu platform kimia utama, *levulinic acid* memiliki potensi sebagai senyawa kimia yang serbaguna untuk aditif bahan bakar, pembentukan polimer, herbisida, farmasi, intermediate kimia, penambah rasa, dan lain-lain yang dapat dilihat pada Gambar I.1 (Ren dkk, 2013).



Gambar I.1 *Levulinic acid* sebagai platform bahan kimia

Salah satu senyawa yang merupakan turunan dari senyawa *levulinic acid* adalah  $\gamma$ -valerolactone yang dapat digunakan sebagai bahan bakar aditif potensial karena dapat meningkatkan nilai oktan bahan bakar hingga mencapai 94 (Yanowitz, 2011), sehingga menyebabkan nilai *energy density* bahan bakar menurun. Zat ini tersusun dari 5 karbon valero-siklik ester dengan 5 atom (4 karbon dan oksigen 1), GVL juga dapat dikonversi ke senyawa alkana untuk bahan bakar transportasi (Assary dan Curtiss, 2012). Ada beberapa jalur reaksi untuk membentuk GVL (Gambar I.2). Mulai dari hidrogenasi *levulinic acid* menghasilkan  $\gamma$ -hydroxyvaleric acid (i), proses dehidrasi LA untuk membentuk senyawa *angelica lactone* yang diikuti dengan hidrogenasi (ii), dan pembentukan *levulinic acid ester* (iii) (Alonso dkk, 2013).

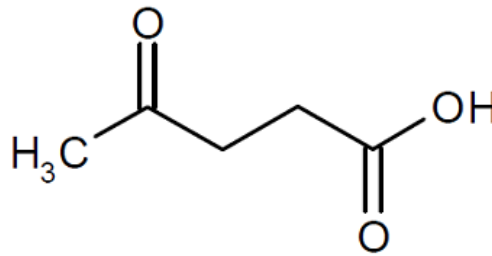


**Gambar I.2 Tahapan reaksi pembentukan senyawa GVL**

Prarencana pabrik GVL dari LA ini menggunakan tahapan reaksi yang kedua dimana nantinya reaksi dijalankan dengan bantuan katalis Amberlyst 70 yang memberikan suasana asam. GVL ini nantinya akan dijadikan sebagai sumber bahan bakar terbarukan untuk menggantikan bensin konvensional yang ada saat ini.

## I.2. Sifat-Sifat Bahan Baku dan Produk

### I.2.1. *Levulinic acid* sebagai bahan baku pembuatan GVL



**Gambar I.3** Struktur molekul *levulinic acid*

*Levulinic acid* adalah senyawa kimia yang potensial untuk dijadikan bahan utama dalam berbagai bidang industri mulai dari manufaktur parfum, *food additive*, *fuel additive*, *solder flux*, herbisida, *stabilizer*, tinta percetakan, dan asidulan dalam industri makanan (Gambar I.1). Senyawa ini memiliki tampilan fisik *flake semi-solid* (Gambar I.3) di mana titik lelehnya berada dekat dengan suhu kamar, yaitu 37°C. *Levulinic acid* mudah larut pada air, etanol, dietil eter, aseton, dan berbagai pelarut organik lain (Timokhin dkk, 1999). Beberapa karakteristik fisika dari *levulinic acid* tercantum pada Tabel I.1

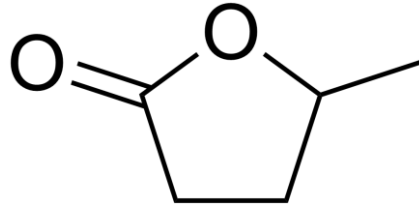
**Tabel I.1** Karakteristik fisika *levulinic acid*

Rumus Molekul	Karakteristik	Keterangan
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Berat molekul	116,1
	Titik didih (°C)	246
	Densitas (g/cm <sup>3</sup> )	1,14
	Kelarutan	Larut dalam air, alkohol, eter dan kloroform

### I.2.2. Katalis Amberlyst 70 (Rohm dan Haas, 2006)

Amberlyst 70 adalah katalis polimer berpori makro yang khusus dirancang untuk jenis reaksi suhu tinggi dan sangat cocok untuk hidrasi olefin, esterifikasi, dan alkilasi aromatik. Katalis ini merupakan katalis yang memiliki sifat keasaman tinggi, penggunaan katalis ini dalam proses pembentukan GVL sangat penting karena memiliki keuntungan dibandingkan jenis katalis lainnya yaitu aktifitas katalistik yang tinggi, selektifitas tinggi dan stabilitas suhu yang baik. Katalis ini memiliki spesifik luas area sebesar 36 m<sup>2</sup>/g dan diameter pori rata-rata 220 Å.

### I.2.3. $\gamma$ -valerolactone (GVL) sebagai produk utama



**Gambar I.4 Struktur molekul GVL**

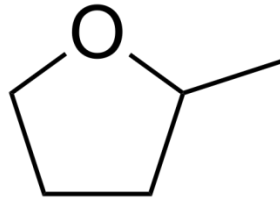
$\gamma$ -valerolactone (Gambar I.4) merupakan salah turunan senyawa *levulinic acid* yang berbentuk cairan bening dan memiliki bau herbal yang harum, yang membuatnya cocok untuk produksi parfum dan aditif makanan. Sifat GVL (Tabel I. 2) sangat stabil dan bisa digunakan sebagai *intermediate* untuk menghasilkan berbagai senyawa kimia lainnya termasuk butena, asam valerat, dan 5-nonanone (Alonso dkk, 2013).

**Tabel I. 2 Properti utama dari GVL**

Sifat fisik	Keterangan
Rumus molekul	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Berat molekul (g/mol)	100,112
Massa jenis (g/mL)	1,05
Titik nyala (°C)	96
Titik leleh (°C)	-31
Titik didih (°C)	208

Senyawa ini juga memiliki banyak sekali manfaat lainnya yaitu sebagai bahan campuran dalam *drug delivery system*, sebagai aditif yang terbarukan pada bahan bakar transportasi, sebagai pengganti etanol pada campuran bahan bakar-etanol (Chalid dkk, 2012). GVL memiliki karakteristik yang bisa dijadikan bahan *blending* bahan bakar, Nilai kalor dari GVL 24,2 MJ/kg, nilai RON sebesar 100 yang akan meningkatkan nilai RON premium sebesar 88 menjadi 94 (Yanowitz, 2011).

#### I.2.4. 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) sebagai produk samping

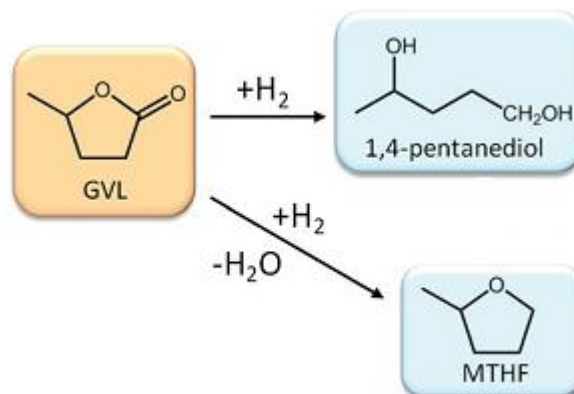


**Gambar I.5 Struktur molekul 2-methyltetrahydrofuran**

2-methyltetrahydrofuran (Gambar I.) merupakan senyawa organik dengan rumus molekul  $C_5H_{10}O$ . Senyawa ini adalah cairan yang sangat mudah terbakar. Bahan ini merupakan hasil samping dari reaksi hidrogenasi secara katalitis dari GVL (lihat Gambar I.) yang berpotensi sebagai bahan bakar alternatif. Karakteristik senyawa ini dapat dilihat pada Tabel I.3 (Alonso dkk, 2013).

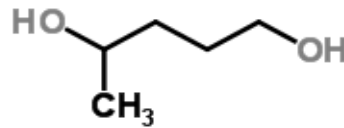
**Tabel I.3 Sifat fisik 2-methyltetrahydrofuran**

Sifat fisik	Keterangan
Berat molekul (g/mol)	86,13
Massa jenis (g/mL)	0,854
Titik leleh ( $^{\circ}C$ )	-136
Titik didih ( $^{\circ}C$ )	80,3



**Gambar I.6 Skema reaksi samping hidrogenasi GVL**

### I.2.5. 1,4 *pentanediol* sebagai produk samping



**Gambar I.7 Struktur molekul 1,4 *pentanediol***

1,4 *pentanediol* (Gambar I.) adalah produk samping dari hasil reaksi hidrogenasi pembentukan GVL (lihat Gambar I.). Senyawa ini memiliki warna yang jernih seperti air dan dapat diaplikasikan untuk penggunaan *plasticizer*, pengemulsi dan *intermediate* resin. Berikut ini merupakan karakteristik fisik senyawa 1,4 *pentanediol* pada Tabel I. 4.

**Tabel I. 4 Karakteristik fisik 1,4 *pentanediol* (Alonso dkk, 2013)**

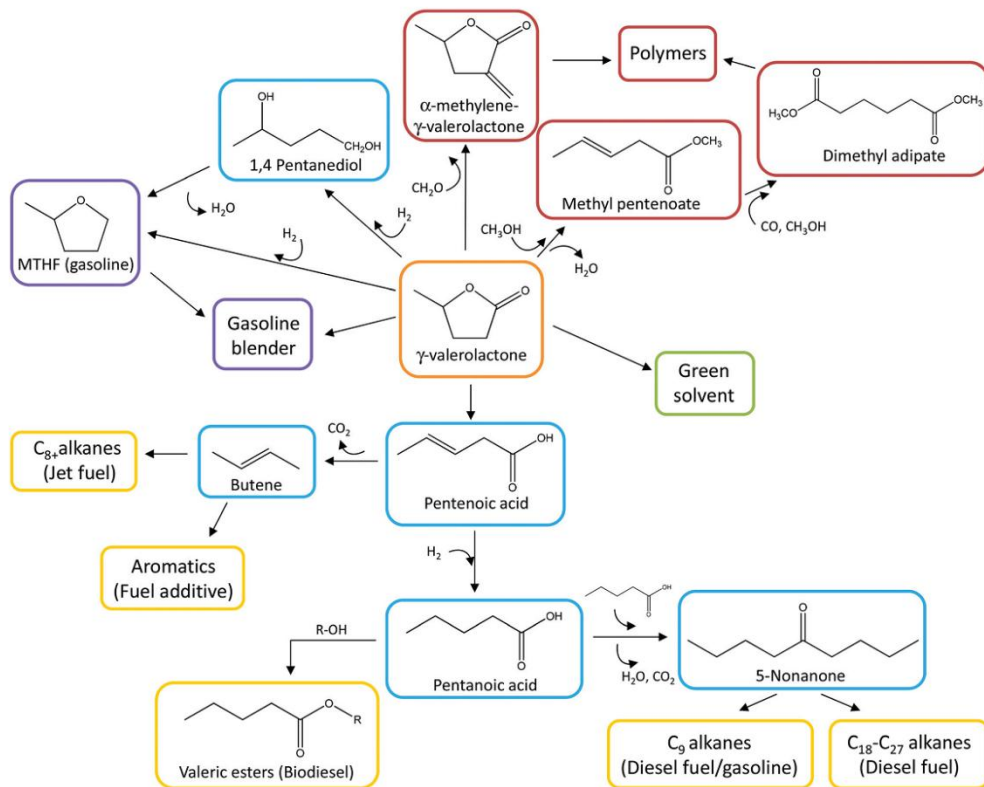
Sifat fisik	Keterangan
Rumus molekul	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Berat molekul (g/mol)	104,15
Massa jenis (g/mL)	1,1
Titik nyala (°C)	112
Titik didih (°C)	287

## I.3. Kegunaan dan Keunggulan Produk

### I.3.1. Kegunaan produk

GVL dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar cair atau sebagai aditif untuk bahan bakar minyak yang sifatnya mirip dengan etanol. 10% volume GVL dicampur dengan 90% volume etanol memiliki tekanan uap lebih rendah, yang meningkatkan pembakaran angka oktan. Hingga saat ini GVL belum diuji sebagai bahan bakar murni, tetapi senyawa ini memiliki nilai pembakaran yang serupa dengan etanol (29,7 MJ/kg) dengan nilai kalor yang lebih tinggi (Alonso dkk, 2013). GVL dapat terhidrogenasi lebih lanjut untuk menghasilkan aditif bahan bakar, seperti *2-methyltetrahydrofuran* (MTHF), atau bahan kimia seperti 1,4 *pentanediol* (Gambar I.) yang biasanya dimanfaatkan sebagai polimer. MTHF dapat dikonversi menjadi bahan bakar, C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> alkana, dengan adanya katalis asam atau logam pada tekanan tinggi. *5-nonanone* yang dihasilkan dari GVL juga memiliki banyak kemungkinan untuk *upgrading*. Dengan proses hidrogenasi dan dehidrasi reaksi menggunakan

katalis logam atau asam, 5-nonanone diubah menjadi *nonane*, sedangkan gugus keton pendek diproduksi sebagai produk sampingan dapat diubah menjadi alkana C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> (Alonso dkk, 2013). GVL sendiri juga bisa digunakan sebagai *green solvent* yang biasanya dimanfaatkan sebagai pelarut dalam proses pembentukan senyawa kimia lainnya seperti asam formiat, furfural, asam asetat, hidroksimetilfurfural (Alonso dkk, 2013).



**Gambar I.8 Reaksi konversi GVL menjadi bahan bakar dan kimia**

### I.3.2. Keunggulan produk

Produk GVL sebagai zat aditif bahan bakar memiliki kelebihan yaitu dapat meningkatkan nilai oktan bahan bakar hingga mencapai angka 94 (Yanowitz, 2011). Selain itu, keterbatasan energi yang bersumber dari turunan minyak bumi maupun gas alam merupakan permasalahan khalayak umum. Guna menyelesaikan masalah tersebut dibutuhkan sumber-sumber yang terdapat dalam angka yang melimpah dan juga dapat diperbaharui dalam waktu yang singkat. Bahan baku pembuatan GVL ini yaitu LA, berasal dari biomassa lignoselulosa yang jumlahnya sangat melimpah di dunia. Pembuatan GVL sendiri menggunakan katalis asam yaitu

Amberlyst 70 yang harganya relatif murah untuk digunakan dalam skala industri, sehingga penggunaan katalis logam mulia yang mahal pada proses hidrogenasi dapat dihindari pada prarencana pabrik pembuatan GVL. Kemurnian GVL yang didapat pada proses ini memiliki konsentrasi di atas 90%, produk sampingan yaitu MTHF dan 1,4 *pentanediol* juga memiliki nilai jual yang tinggi dan berperan cukup penting di sektor industri kimia.

#### **I.4. Ketersediaan Bahan Baku dan Analisa Pasar**

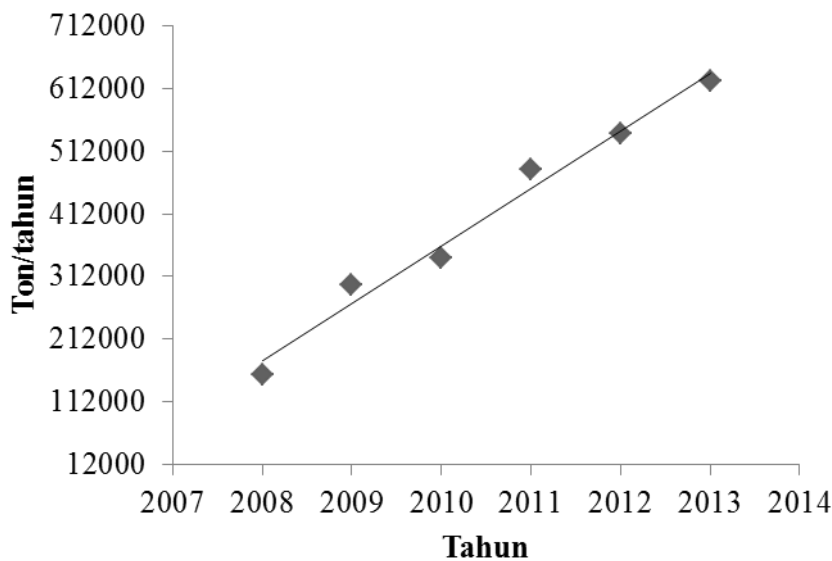
##### **I.4.1. Ketersediaan bahan baku**

Berdasarkan data dari *Grand View Research* produksi *levulinic acid* di dunia secara global terus meningkat sepanjang tahun, berikut ini dilampirkan data mengenai produksi *levulinic acid* secara global (Tabel I. 5).

**Tabel I. 5 Kapasitas produksi *levulinic acid* tahun 2008 – 2013 (*Grand View Research, 2014*)**

No.	Tahun	Kapasitas produksi <i>levulinic acid</i> global (ton/tahun)
1	2008	154.980
2	2009	298.121
3	2010	341.562
4	2011	482.591
5	2012	539.032
6	2013	623.696





**Gambar I.9 Kurva produksi *levulinic acid* tahun 2008 - 2013**

Dengan banyaknya aplikasi dari senyawa *levulinic acid* ini maka produksi senyawa ini akan terus meningkat sepanjang tahunnya. Dari hasil regresi linear Gambar I. , diperkirakan kapasitas produksi *levulinic acid* pada tahun 2017 akan meningkat sampai dengan 1.002.309 ton/tahun, angka ini didapat dari persamaan regresi linear,  $y = 91638.x + 85929$ , dimana  $y$  merupakan data produksi *levulinic acid* (ton/tahun) dan  $x$  merupakan tahun ke-, dengan nilai  $r^2 = 0,9813$ . Harga *levulinic acid* sendiri untuk per ton nya mencapai USD 514,3. Penggunaan *levulinic acid* pada pembuatan GVL ini menggunakan kemurnian *levulinic acid* dengan kemurnian 99,8%, dengan bahan baku yang digunakan diimport dari China.

#### **I.4.2. Analisa pasar**

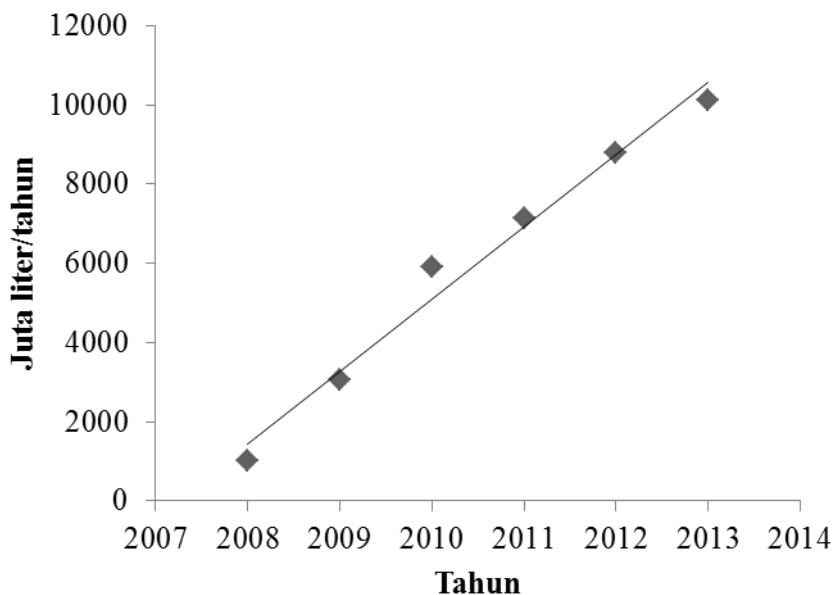
Dalam produksi GVL, produk dapat mengarah pada berbagai sektor industri polimer, *biofuel*, dan lain-lain. Salah satu permasalahan yang dihadapi saat ini adalah masalah bahan bakar minyak yang lama kelamaan cadangannya akan habis. Melalui reaksi dehidrasi dan hidrogenasi *levulinic acid* mampu menghasilkan GVL yang memiliki sifat fisika yang hampir serupa dengan etanol, dimana nantinya GVL akan dijadikan campuran bensin konvensional. Kebutuhan akan bensin dalam negeri sampai saat ini masih belum dapat dipenuhi dari produksi dalam negeri sehingga sebagian kebutuhan tersebut dipenuhi dengan adanya impor bahan bakar minyak.

Dapat dilihat pada Tabel I.6 bahwa konsumsi bensin di Indonesia terus mengalami peningkatan sedangkan produksi bensin memberikan pertumbuhan angka

yang tidak terlalu signifikan tiap tahunnya. Dapat disimpulkan dari Tabel I.6, maka Indonesia harus impor bensin untuk mencukupi kebutuhan bensin tiap tahunnya.

**Tabel I.6 Konsumsi dan produksi bensin di Indonesia (BPS, 2013)**

Tahun	Produksi (juta liter/tahun)	Konsumsi (juta liter/tahun)	Impor (juta liter/tahun)
2008	11.511,315	12.512,018	1000,703
2009	11.574,115	14.642,344	3068,229
2010	10.623,530	16.540,386	5916,856
2011	10.248,320	17.385,388	7137,068
2012	10.760,895	19.555,778	8794,883
2013	11.096,019	21.199,907	10.103,89



**Gambar I.10 Impor bensin di Indonesia tahun 2008 - 2013**

Guna memprediksi nilai impor pada tahun 2017, digunakan persamaan regresi linear untuk menggambarkan fenomena statistik dari nilai impor bensin (Gambar I.). Persamaan tersebut adalah  $y = 1826,2x - 387,99$  dengan nilai  $r^2 = 0,9802$ , dimana  $y$  adalah jumlah impor bensin (juta liter/tahun) dan  $x$  adalah tahun ke-. Dari hasil perhitungan di atas maka dapat diperkirakan kebutuhan impor bensin pada tahun 2017 adalah sebesar 17.874,01 juta liter/tahun.

Dengan adanya produksi GVL diharapkan bisa menekan sebagian jumlah impor bensin di Indonesia, produksi GVL dari prarencana pabrik ini dibatasi oleh keterbatasan bahan baku *levulinic acid* yang jumlahnya secara global sebesar 1.002.309 ton/tahun. Oleh karena itu penggunaan bahan baku *levulinic acid* pada pabrik ini adalah 9,01% dari ketersediaan bahan baku yang ada yaitu sejumlah 100.230,9 ton/tahun, konversi pembuatan GVL dengan adanya katalis Amberlyst 70, suhu dan tekanan proses yang tinggi dapat mencapai 90% (% berat) dari *levulinic acid* yang ada (Wright dan Palkovits, 2012).